

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 5/03, C08J 3/12		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/34606
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Dezember 1995 (21.12.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02241		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Juni 1995 (10.06.95)			
(30) Prioritätsdaten: P 44 20 640.2 14. Juni 1994 (14.06.94) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE). MESSER GRIESHEIM GMBH [DE/DE]; Frankfurt Airport Center 1, C9, D-60547 Frankfurt am Main (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SAATWEBER, Dietrich [DE/DE]; Forststrasse 22, D-42369 Wuppertal (DE). MAAG, Karin [DE/DE]; Erlenroder Weg 13b, D-42279 Wuppertal (DE). DIENER, Wolfgang [DE/DE]; In den Birken 50, D-42113 Wuppertal (DE). KLOSTERMANN, Peter [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 13, D-42117 Wuppertal (DE). BERGER, Thomas [DE/DE]; Kantstrasse 32, D-45219 Essen (DE).			
(74) Anwalt: LEIFERT, Elmar, Türk Gille Hrabal Leifert, Brucknerstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).			
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING COATING POWDER COMPOSITIONS AND THEIR USE FOR MAKING COATINGS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PULVERLACKZUSAMMENSETZUNGEN UND DEREN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON ÜBERZÜGEN			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns a process for preparing coating powder compositions in which one or a plurality of base resins and one or a plurality of hardeners, each of which is in solid form, is dissolved with a low-molecular compound above its critical pressure and critical temperature. This low-molecular compound is inert with respect to the base resins and hardeners and is in gaseous form under normal operating conditions with respect to pressure and temperature. The pressure of the resultant solution is then reduced, for example, by spraying. The resultant coating powder composition can be sprayed directly onto a substrate to be coated. Coating powders can also be recycled according to the process of the invention.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Pulverlackzusammensetzungen, bei dem man ein oder mehrere Basisharze und ein oder mehrere Härter, die jeweils in fester Form vorliegen, gemeinsam mit einer unter Normalbedingungen für Druck und Temperatur gasförmig vorliegenden, niedermolekularen, gegenüber den Basisharzen und Härtern inerten Verbindung oberhalb ihres kritischen Drucks und ihrer kritischen Temperatur auslöst und anschließend die erhaltene Lösung entspannt. Die Entspannung kann beispielsweise durch Versprühen erfolgen; dabei kann die erhaltene Pulverlackzusammensetzung direkt auf ein zu beschichtendes Substrat aufgesprüht werden. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch Pulverlacke recycelt werden.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5 Verfahren zur Herstellung von Pulverlackzusammensetzungen und deren
 Verwendung zur Herstellung von Überzügen

Die Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren für pulverförmige
Überzugsmittel, das auch direkt bei Herstellung von Überzügen aus
10 pulverförmigen Überzugsmitteln im Rahmen eines
 Sprühbeschichtungsverfahrens durchgeführt werden kann. Gemäß einer
 Ausführungsform betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zum Recycling
 von Pulverlackmaterialien.

15 Eine Vielfalt von Methoden zur Herstellung duroplastischer Pulverlacke
 ist bis heute bekannt geworden. Das heute übliche mit Abstand in der
 Praxis breiteste Anwendung findende Verfahren ist die Herstellung von
 Pulverlacken durch Extrudieren des durch Mischen aller benötigten
 Komponenten fertig formulierten Pulverlackes in Form einer pastösen
20 Schmelze, Abkühlen der Schmelze, Grobzerkleinerung, Feinmahlung und
 nachgeschaltetes Sieben auf gewünschte Kornfeinheit (vgl. Ullmanns
 Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 15, Seite 680, 4. Auflage,
 1978, Verlag Chemie Weinheim; und H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und
 Beschichtungen, Band 4, Seite 355, 1976, Verlag W.A. Colomb Berlin).
25 Die in dieser Weise hergestellten Pulverlacke besitzen eine Reihe von
 Nachteilen.

Werden hochreaktive Bindemittelmischungen verarbeitet, verläuft der
Extrusionsvorgang oftmals zu langsam, so daß partielle Gelbildung
30 beobachtet wird. Diese Pulver können dann nicht mehr für Beschichtungen
 eingesetzt werden.

Beim Vermahlen bildet sich üblicherweise ein sehr breites
Teilchengrößenspektrum aus, im Bereich von unter 0,1 μm bis
35 üblicherweise hin zu 500 μm . Ein anschließendes Sieben in für den
 spezifischen Anwendungszweck geeignete Teilchengrößenfraktionen kann
 notwendig werden.

Das Oberkorn muß dann in einem nachgeschalteten Vermahlungsschritt erneut vermahlen werden. Besonders problematisch in arbeitshygienischer Hinsicht ist der Feinkornanteil mit Teilchengrößen unterhalb 5 µm aufgrund der Lungengängigkeit und außerdem durch erhöhte Gefahr von Staubexplosionen. Weiterhin besitzen Feinkornpulver
5 verarbeitungstechnische Nachteile.

Weiterhin sind zur Herstellung von Pulverlacken und zur Beschichtung mit solchen Pulverlacken geeignete Verfahren bekannt geworden, die
10 unter Versprühung von Pulverlackschmelzen arbeiten.

So beschreibt die DE-A-22 33 138 die Herstellung von duroplastischen und thermoplastischen Pulverlacken durch Versprühung geschmolzener Bindemittel bzw. Bindemittelmischungen. Basisharz und Härter werden in
15 einem beheizten Mischbehälter gemeinsam aufgeschmolzen und gemischt. Dabei werden im Fall der Herstellung duroplastischer Pulverlacke nur Härter verarbeitet, die im verfahrenstypischen Temperaturbereich ihre vernetzende Wirkung noch nicht entfalten. Das Verfahren ist speziell für hochreaktive Pulverlacke nicht geeignet.

20 Aus der WO-92 00 342 ist ein Verfahren zur Herstellung von Pulverlacken bekannt, bei dem eine geschmolzene Mischung aus einem filmbildenden Bindemittel und einem Härter für dieses Bindemittel atomisiert, d.h. versprüht wird. Die dabei gebildeten Tröpfchen werden in so kurzer Zeit
25 unter ihren Erweichungspunkt abgekühlt, daß keine signifikante Vernetzung innerhalb der Teilchen stattfindet. Es bilden sich feste Lackteilchen mit sphärischer Gestalt und enger Teilchengrößenverteilung. Die Teilchen werden nach dem Abkühlen mit geeigneten Maßnahmen aus dem Trägergasstrom abgetrennt. Sie
30 unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht von üblichen durch Extrudieren und Vermahlen einer Harz-/Härter-Schmelze hergestellten Pulverlacken und können mit pulverlacktypischen Applikationsmethoden aufgebracht werden.

35 Die in DE-A-22 33 138 und WO-92 00 342 beschriebenen Verfahren haben den gemeinsamen Nachteil, daß Basisharz- und Härterkomponente des duroplastischen Pulverlacks vor dem Versprühen geschmolzen und als

Schmelze gemischt werden müssen. Zum Schmelzen müssen relativ hohe Temperaturen aufgewendet werden, was zu einer thermischen Belastung der Pulverlackzusammensetzung führt. Dies ist insbesondere im Falle hochreaktiver Pulverlacke problematisch, da um ein Gelieren oder Angelieren zu verhindern, ein großer Aufwand betrieben werden muß, der dazu dient, die Kontaktzeit von Basisharz und Härter im geschmolzenen Zustand zu minimieren.

Beim Beschichtungsprozeß unter Verwendung von Pulverlacken kommt es zu einem unvermeidbaren Anfall von Pulverlack-Overspray, der vorzugsweise einem Recyclingverfahren zugeführt werden sollte.

Übliche Verfahren zur Wiederverwendung von Pulverlack-Overspray arbeiten so, daß der Pulverlack-Overspray mit frischem Pulverlack gemischt und dieses Gemisch anschließend zur Lackierung verwendet wird. Dies ist insbesondere problematisch bei der Herstellung von Lackierungen, an die höchste Anforderungen bezüglich der optischen Qualität gestellt werden, wie beispielsweise in der Kraftfahrzeuglackierung.

Die DE-A-40 28 567 beschreibt ein Recyclingverfahren für Pulverlack-Overspray bzw. den Rückstand aus der Pulver-Klassifizierung, indem das zu recycelnde Material vor der Extrusion oder im Laufe des Extrusionsprozesses in den Pulverlackproduktionsprozeß rückgeführt wird. Nachteilig daran ist, daß das recycelte Material bei der erneuten Extrusion einer erneuten thermischen Belastung unterworfen wird, was insbesondere bei hochreaktiven Pulverlackmaterialien zu einem unerwünschten Anvernetzen und partieller Gelbildung führen kann.

Aus der JP-Offenlegungsschrift 53-5239 ist es darüber hinaus bekannt, Pulverlack-Overspray in organischen Lösemitteln gelöst als lösemittelhaltiges Lacksystem oder nach dem Suspendieren in Wasser als wäßrige Slurry zu verwenden, d.h. die Wiederverwendung erfolgt nicht als Pulverlack.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, das es gestattet, duroplastische Pulverlacke, die mindestens eine Basisharz-

und mindestens eine Härterkomponente enthalten, und thermoplastische
Pulverlacke in einfacher Weise herzustellen unter Vermeidung einer zu
starken thermischen Belastung. Außerdem sollen Mahlungs- und
Siebungsschritte weitgehend vermieden werden. Bevorzugt werden
5 duroplastische Pulverlacke hergestellt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein vereinfachtes Verfahren
zum Recycling von Pulverlackmaterialien bereitzustellen, welches
insbesondere eine thermische Belastung des zu recycelierenden
10 Pulverlackmaterials vermeidet. Weiterhin soll das zu findende Verfahren
erlauben, gegebenenfalls im zu recycelierenden Pulverlackmaterial
vorhandene mechanische Verunreinigungen aus diesem zu entfernen.

Weiterhin soll das erfindungsgemäße Verfahren es erlauben, wäßrige
15 Suspensionen von Pulverlacken auf einfache Weise herzustellen.

Es hat sich gezeigt, daß die Aufgabe durch das einen Gegenstand der
Erfindung bildende Verfahren zur Herstellung von Basisharz- und
Härterkomponenten oder thermoplastische Harze enthaltenden
20 Pulverlackzusammensetzungen oder zur Herstellung von wäßrigen
Suspensionen solcher Pulverlacke gelöst werden kann. Das Verfahren ist
dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Basisharze und einen
oder mehrere Härter oder ein oder mehrere thermoplastische Harze, die
jeweils in fester Form vorliegen, gemeinsam in mindestens einer unter
25 Normalbedingungen für Druck und Temperatur gasförmig vorliegenden,
niedermolekularen, gegenüber den Basisharzen und Härtern oder
thermoplastischen Harzen inerten Verbindung bei einem Druck und einer
Temperatur, die geeignet sind, die niedermolekulare Verbindung
mindestens in den flüssigen Zustand zu überführen, auflöst und
30 anschließend die erhaltene Lösung entspannt.

Der angewandte Druck und die angewandte Temperatur werden im folgenden
auch als Verfahrensdruck bzw. Verfahrenstemperatur bezeichnet. Diese
können so gewählt werden, daß kritischer Druck und kritische Temperatur
35 der inerten Verbindung überschritten werden.

Aus der Patentschrift US-A-5 211 342 ist ein Verfahren bekannt, bei dem

zur Bildung einer Beschichtung auf einem Substrat geeignete polymere Verbindungen in einem hyperkritischen Fluid gelöst werden und die Lösung in einem Sprühverfahren auf ein Substrat unter Ausbildung einer flüssigen Beschichtung aufgebracht wird. Bei den eingesetzten polymeren Verbindungen handelt es sich um übliche Lackbindemittel, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, und nicht um bei Raumtemperatur feste Bindemittel und Härter bzw. Pulverlacke. Weder die Herstellung von Pulverlacken noch deren Applikation noch das Recycling von Pulverlacken werden in dem genannten Patent angesprochen.

Aus dem Patent US-A-4 582 731 ist ein Verfahren zur Herstellung sehr feiner Pulver durch Entspannung einer Lösung eines Feststoffs in einem überkritischen Fluid bekannt. Die Pulver können als Katalysatoren verwendet werden. Die in diesem Patent beschriebene Herstellung der extrem feinteiligen Pulver wird als Alternative zur Plasmaverarbeitung angesehen. Soweit eine Beschichtung von Oberflächen angesprochen ist, soll ein "molekularer Spray" von individuellen Molekülen oder Atomen als ein Film auf einem Substrat niedergeschlagen werden. Eine Anregung in Hinblick auf die Herstellung oder Applikation von Pulverlacken wird in diesem Patent nicht gegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise so durchgeführt werden, daß Basisharz- und Härterkomponenten der Pulverlackzusammensetzungen oder thermoplastische Harze in fester Form zusammengegeben werden, diesen eine unter Normalbedingungen gasförmige niedermolekulare, gegenüber Basisharz- und Härterkomponenten bzw. thermoplastischen Harzen inerte Verbindung in einer solchen Menge zugegeben wird und oberhalb oder unterhalb des kritischen Drucks und der kritischen Temperatur der inerten Verbindung liegende Druck- und Temperaturbedingungen eingestellt werden, daß eine Lösung der Pulverlackzusammensetzung in der niedermolekularen Verbindung entsteht und diese unter Druck stehende Lösung anschließend entspannt wird.

Beispielsweise können die die Pulverlackzusammensetzung bildenden Basisharz- und Härterkomponenten in fester Form gegebenenfalls unter Hinzufügen von Additiven in einem Druckbehälter, z.B. einem Autoklaven, zusammengegeben werden. Basisharz- und Härterkomponenten können zuvor

als Schmelze gemischt worden sein. Bevorzugt werden sie im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch separat in fester Form, beispielsweise als Pulver oder als Granulat, eingesetzt. Dabei besitzen kleinere Teilchen, z.B. von ca. 1 mm Durchmesser, ein besseres Lösungsverhalten als größere Teilchen. Anschließend wird eine unter Normalbedingungen gasförmige niedermolekulare, gegenüber Basisharz- und Härterkomponenten inerte Verbindung in einer solchen Menge zugegeben und es werden Druck- und Temperaturbedingungen eingestellt, die oberhalb oder unterhalb des kritischen Drucks und der kritischen Temperatur der niedermolekularen, gasförmigen Verbindung liegen, so daß eine unter Druck stehende Lösung der Pulverlackzusammensetzung in der niedermolekularen Verbindung entsteht. Im allgemeinen nimmt die Entstehung dieser Lösung nach Einstellung der entsprechenden Druck- und Temperaturbedingungen eine Zeitdauer im Bereich von 1 Minuten bis 3 Stunden in Anspruch, bevorzugt unter 1 Stunde.

Beispielsweise wird bevorzugt in einem Temperaturbereich von -20 bis +100°C, besonders bevorzugt von +20 bis +70°C gearbeitet, während Drücke bevorzugt im Bereich zwischen 0,15 und 50 MPa angewandt werden. Dabei handelt es sich um Temperaturbedingungen, die eine Reaktion von Basisharz- und Härterkomponenten bzw. eine Gelbildung vermeiden.

Das oder die Basisharze und der oder die Härter oder das oder die thermoplastischen Harze können mindestens teilweise in Form von zu recycelisierendem Pulverlackmaterial eingesetzt werden.

Unter zu recycelisierendem Pulverlackmaterial ist neben Pulverlack-Overspray auch das in der Pulverklassifizierung anfallende Ober- und Unterkorn zu verstehen. Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren recycelisierbaren Pulverlackmaterialien kann es sich um thermoplastische Pulverlackmaterialien handeln, jedoch sind duroplastische Pulverlackmaterialien im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt.

Beispielsweise können die zu recycelisierenden Pulverlackmaterialien in einen Druckbehälter, z. B. einen Autoklaven, gegeben werden. Dabei besitzen kleinere Teilchen, z. B. von ca. 1 mm Durchmesser, ein besseres Lösungsverhalten als größere Teilchen. Anschließend wird eine

unter Normalbedingungen gasförmige niedermolekulare, gegenüber dem Pulverlackmaterial inerte Verbindung in einer solchen Menge zugegeben und es werden Druck- und Temperaturbedingungen eingestellt, die oberhalb oder unterhalb des kritischen Drucks und der kritischen Temperatur der niedermolekularen, gasförmigen Verbindung liegen, so daß eine unter Druck stehende Lösung des Pulverlackmaterials in der niedermolekularen Verbindung entsteht. Im allgemeinen nimmt die Entstehung dieser Lösung nach Einstellung der entsprechenden Druck- und Temperaturbedingungen eine Zeitdauer im Bereich von 1 Minute bis 3 Stunden in Anspruch, bevorzugt unter 1 Stunde.

Beispielsweise wird bevorzugt in einem Temperaturbereich von -20 bis +100 °C, besonders bevorzugt von +20 bis +70 °C gearbeitet, während Drücke bevorzugt im Bereich zwischen 0,15 und 50 MPa angewandt werden. Dabei handelt es sich um Temperaturbedingungen, die keinen schädigenden Einfluß auf die Komponenten des Pulverlackmaterials ausüben. Beispielsweise wird im Falle der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt zu recycelierenden duroplastischen Pulverlacke eine Reaktion der zugrundeliegenden Basisharz- und Härterkomponenten vermieden.

Das zu recycelierende Pulverlackmaterial kann also als solches oder im Gemisch mit frischem Ausgangsmaterial für die Pulverlackherstellung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verarbeitet werden.

Als Lösungsmittel zur Bildung der Lösungen von Pulverlackzusammensetzungen können unter Normalbedingungen gasförmige, insbesondere bei Temperaturen von 10 bis 150 °C und Drücken von 0,15 bis 60 MPa flüssige niedermolekulare Verbindungen und/oder insbesondere bei Temperaturen von 20 bis 150 °C und Drücken von 3 bis 60 MPa überkritische Fluide eingesetzt werden.

Bevorzugte Beispiele für unter Normalbedingungen gasförmige niedermolekulare, gegenüber Basisharz- und Härterkomponenten inerte Verbindungen, die geeignet sind mit den Pulverlackzusammensetzungen unter Druck stehende Lösungen auszubilden, sind Kohlendioxid, Distickstoffoxid, Chlortrifluormethan, Monofluormethan, Ethan, Propan, Butan. Beispielsweise kann beim erfindungsgemäßen Verfahren mit

Kohlendioxid (kritische Temperatur: 31,3°C, kritischer Druck: 7,4 MPa, kritische Dichte: 0,45 g cm⁻³) als unter Druck verflüssigter niedermolekularer Verbindung oder als überkritischem Fluid gearbeitet werden. Dabei ist es besonders bevorzugt, solche Druck- und Temperaturbedingungen einzustellen, unter denen Kohlendioxid eine Dichte von 0,6 bis 1,0 g cm⁻³ aufweist. Beispielsweise kann mit Kohlendioxid in einem Temperaturbereich zwischen 10 und 30°C und bei Drücken zwischen 4,5 und 7 MPa als verflüssigtem Gas oder in einem Temperaturbereich zwischen 40 und 70°C und bei Drücken zwischen 10 und 30 MPa als überkritischem Fluid gearbeitet werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann die Konzentration der Pulverlackzusammensetzung innerhalb der unter Druck stehenden Lösung beispielsweise 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelfestkörper aus Basisharz- und Härterkomponenten betragen. Bevorzugt beträgt sie zwischen 5 und 70 Gew.-%.

Bevorzugt ist der die Lösung der Pulverlackzusammensetzung enthaltende Druckbehälter temperierbar und mit einer Rühr- oder Schüttelvorrichtung oder einer sonstigen der Homogenisierung dienenden Vorrichtung, beispielsweise einer Ultraschallquelle oder einer Rotor-Stator-Einrichtung ausgestattet, um die Ausbildung der Lösung zu unterstützen. Nach Ausbildung der Lösung wird diese auf Drücke unterhalb des Verfahrensdrucks entspannt, beispielsweise auf Normaldruck.

Das Entspannen der Lösung unter den Verfahrensdruck, z.B. auf Normaldruck kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen. Beispielsweise kann die Lösung spontan, d.h. in einer sehr kleinen Zeitspanne, entspannt werden, oder sie wird innerhalb des Druckbehälters zeitabhängig, beispielsweise in einem Zeitraum zwischen wenigen Sekunden und mehreren Stunden, entspannt. Bevorzugt wird die Temperatur dabei kontrolliert, wobei es zweckmäßig sein kann, die Entspannung unter weitgehend isothermen Bedingungen durchzuführen. Falls notwendig kann die Lösung vor der Entspannung durch Filtration von mechanischen Verunreinigungen, die sich nicht in der inerten Verbindung lösen, befreit werden.

- Die Filtration kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich erfolgen. Für den diskontinuierlichen Betrieb eignet sich die Verwendung von dem Fachmann bekannten Extraktionseinsätzen in Autoklaven. Dabei kann über Siebe, Gewebe, Filterfasern oder bevorzugt Sinterplatten aus inertem Material, bevorzugt aus Metall, z.B. Edelstahl filtriert werden. Im kontinuierlichen Betrieb wird bevorzugt über In-line-Patronenfilter filtriert, die dem Fachmann bekannt sind und in der Praxis eingesetzt werden.
- Ein spontanes Entspannen der Lösung der Pulverlackzusammensetzung kann beispielsweise erfolgen, indem sie in eine einen Druck unterhalb des Verfahrensdrucks, vorzugsweise Atmosphärendruck aufweisende Umgebung versprüht wird. Dabei sollen die gebildeten Pulverteilchen unter ihre Glasübergangstemperatur abgekühlt werden. Das kann z.B. unter Ausnutzung der Verdampfungsenthalpie des verflüssigten oder überkritischen Lösemittels geschehen. Ebenso ist es möglich, die Umgebungstemperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur der Pulverlackzusammensetzung zu wählen. Das unter Normalbedingungen gasförmige Lösemittel, z.B. Kohlendioxid, entweicht spontan und es bilden sich Pulverlackteilchen.
- Bei der einen Druck unterhalb des Verfahrensdrucks aufweisenden Umgebung kann es sich um gegebenenfalls Netzmittel enthaltendes Wasser handeln, in das hinein versprüht wird, wobei das Wasser eine Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur der Pulverlackzusammensetzung aufweist. Man erhält wäßrige Suspensionen von Pulverlacken. Es ist darauf zu achten, daß das Entspannen durch Versprühen unter Wasser nur mit solchen Pulverlackzusammensetzungen durchgeführt wird, die gegenüber Wasser chemisch inert und hydrolysebeständig sind.
- Bevorzugt handelt es sich bei der einen Druck unterhalb des Verfahrensdrucks aufweisenden Umgebung um eine gasförmige Umgebung, beispielsweise Luft oder Inertgas.
- Das Versprühen geschieht mittels einer mit dem Druckbehälter verbundenen Sprühvorrichtung, z.B. einer Düse oder einer Rotationsglocke. Bevorzugt erfolgt das Versprühen vertikal, d.h.

lotrecht von oben nach unten. Die gebildeten Pulverlackteilchen kühlen sich während des Entspannungsvorgangs unter ihre Glasübergangstemperatur ab. Dies kann unterstützt werden durch äußere Kühlung, z.B. indem in einen kalten Behälter, beispielsweise einen Sprühturm mit gekühlter Wandung gesprüht wird, oder ein gekühlter Inertgas- oder Luftstrom kühlt die Partikel zusätzlich ab. Derartige Inertgas oder Luft ist bevorzugt in pulverlacktypischer Weise aufbereitet, z.B. ölfrei und getrocknet. Die Wandtemperatur der Sprühkammer unterschreitet bevorzugt einen Wert von 25°C, besonders bevorzugt liegt sie unter 20°C, sie soll ein Aggregieren von Pulverteilchen an der Wand vermeiden.

Die Teilchen werden am Ende des Sprühturms in dem Fachmann bekannter Weise abgetrennt, z.B. mittels eines Zyklons. Es ist auch möglich durch nachgeschaltetes Sieben, z.B. über Metallgewebe, in für die jeweilige Anwendung geeignete Korngrößenklassen aufzutrennen.

Durch geeignete Wahl der Verfahrensparameter (z.B. Durchflußrate, Düsendurchmesser, Viskosität bzw. Konzentration der unter Druck stehenden Lösung) kann die Teilchengröße der Pulverlackteilchen beeinflußt werden. Die Teilchen weisen im allgemeinen einen Durchmesser von 5 bis 150 µm auf. Teilchengrößen von 10 bis 100 µm sind bevorzugt, beispielsweise für den Einsatz in der Automobillackierung. Besonders bevorzugt liegt die Teilchengröße unter 60 µm. Ist die Teilchengröße größer als 100 µm, sind häufig Lufteinschlüsse im Lackfilm zu beobachten und der Verlauf des eingebrannten Lackes wird schlechter. Es ist dann schwierig, den Anforderungen der Automobilindustrie entsprechende hochglänzende störungsfreie Überzüge herzustellen.

Teilchen unter 5 µm werden aus arbeitshygienischen Gründen möglichst vermieden. Bevorzugt werden monomodale Korngrößenverteilungen erzeugt, d.h. diese können durch eine Gaußkurve beschrieben werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch unmittelbar vor der Anwendung der erhaltenen Pulverlacke, praktisch in Form eines Pulverbeschichtungsverfahrens durchgeführt werden. Hierbei erfolgt das vorstehend beschriebene Versprühen der unter Druck stehenden Lösung

5 direkt in Richtung auf ein zu beschichtendes Substrat. Auf diese Weise
schließt sich unmittelbar an die Herstellung des Pulverlacks eine
Beschichtung an. Dabei wird in einer Beschichtungskabine gearbeitet,
deren Betriebstemperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur der
10 Pulverlackteilchen liegt. Die Beschichtungskabine kann beispielsweise
konstant temperiert werden. Die Sprühaggregate können bei dieser
Verfahrensweise beweglich angeordnet sein und sich in ihrem
Bewegungsablauf während des Versprühens nach der Geometrie des zu
beschichtenden Substrats richten. Sie können beispielsweise an einer
15 automatischen Bewegungseinrichtung angeordnet sein. Das Versprühen kann
elektrostatisch unterstützt erfolgen.

Im Anschluß an die Zerstäubung kühlen sich die gebildeten
Pulverlackteilchen nach dem Entspannen schnell unter ihre
15 Glasübergangstemperatur (gemessen nach DSC) ab, noch vor dem Auftreffen
der Lackpartikel auf der Oberfläche des zu beschichtenden Substrats.
Diese Zeitdauer liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 1 Sekunde.
Die Entfernung zwischen Sprühvorrichtung und zu beschichtendem Substrat
muß so bemessen sein, daß vor dem Auftreffen der Partikel auf das
20 Substrat eine sichere Abkühlung unter die Glasübergangstemperatur
gewährleistet ist. Im allgemeinen beträgt der Abstand beispielsweise
zwischen 20 und 100 cm, bevorzugt zwischen 30 und 70 cm. Die
Glasübergangstemperaturen der Pulverlacke liegen bevorzugt im Bereich
zwischen 30 und 80°C.

25 Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen
Herstellungsverfahrens für duroplastische Pulverlacke oder
thermoplastische Pulverlacke besteht darin, die Entspannung der unter
Druck stehenden Lösung der Pulverlackzusammensetzung nicht spontan,
30 sondern zeitabhängig durchzuführen. Die Entspannung kann kontinuierlich
oder stufenweise erfolgen. Bei der kontinuierlichen Entspannung können
die Entspannungsraten gleich bleiben oder variiert werden. Während der
Entspannung verringert sich die Löslichkeit der
Pulverlackzusammensetzung im System, d.h. es kommt zu einer Ausfällung
35 von homogen zusammengesetzten Pulverlackmaterial aus der unter Druck
stehenden Lösung. Es ist zweckmäßig, den Entspannungsvorgang
temperaturkontrolliert, beispielsweise isotherm durchzuführen, d.h. der

während des Entspannungsvorgangs auftretenden Abkühlung wird durch entsprechendes Gegenheizen entgegen gewirkt. Bevorzugt liegt die Arbeitstemperatur dabei unterhalb der Glasübergangstemperatur der Pulverlackzusammensetzung.

5 Nach Erreichen des Normaldrucks kann dem Druckbehälter ein homogener Feststoff mit schaumartiger Struktur oder bestehend aus Einzelpartikeln, die eine Teilchengröße zwischen 5 und 150 μm haben, entnommen werden. Bevorzugt werden monomodale Korngrößenverteilungen
10 erzeugt, d.h. diese können durch eine Gaußkurve beschrieben werden. Parameter, über die im erfindungsgemäßen Verfahren Einfluß auf die Teilchengrößen bzw. deren Verteilung genommen werden kann, sind beispielsweise: Konzentration der Pulverlackzusammensetzung in der unter Druck stehenden Lösung, Temperatur und Temperaturverlauf während
15 der Entspannung, Druck und Entspannungsrate. Den Einfluß dieser Parameter kann der Fachmann leicht anhand von Versuchen ermitteln und diese im erfindungsgemäßen Verfahren gezielt so einstellen, daß ein für den entsprechenden Anwendungszweck geeignetes Teilchengrößenspektrum entsteht. Während des Entspannungsvorgangs wird die Mischung
20 zweckmäßigerweise durchmischt.

Es kann zweckmäßig sein, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung durch zeitabhängige Entspannung gebildeten Pulverlackmaterialien unter
25 geringem Energieaufwand einer nachträglichen Zerkleinerung zu unterziehen. Dabei können dem Fachmann bekannte Aggregate eingesetzt werden, wie z.B. Gutbettwalzenmühlen oder es werden die in der Pulverlacktechnologie üblichen Mahlaggregate bei pulverlackuntypisch kurzen Produktverweilzeiten, d.h. hohem Mengendurchsatz pro Zeiteinheit, verwendet. Dabei kann der schaumartig strukturierte oder
30 aus Einzelpartikeln bestehende Feststoff, die gegebenenfalls zusammenhaften können, in Einzelpartikel getrennt werden. Die nach dem erfindungsgemäßen Herstellungs- und/oder Recyclingverfahren durch spontane oder zeitabhängige Entspannung hergestellten Pulverlacke können einer Siebung unterzogen werden. Im allgemeinen ist dies jedoch
35 nicht notwendig.

Die Zerkleinerung kann auch in Gegenwart von gegebenenfalls Netzmittel

enthaltendem Wasser erfolgen. Aus der so erhältlichen wäßrigen Suspension kann das Pulverlackmaterial mechanisch abgetrennt und getrocknet werden oder die wäßrige Suspension des Pulverlacks wird direkt zu Beschichtungszwecken eingesetzt.

5

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich alle duroplastischen oder auch alle thermoplastischen Pulverlackzusammensetzungen verarbeiten, die nach Zugabe einer ausreichenden Menge einer unter Normalbedingungen für Druck und Temperatur gasförmig vorliegenden niedermolekularen, gegenüber Basisharz- und Härterkomponenten der Pulverlackzusammensetzung inerten Verbindung oder einer Mischung aus solchen Verbindungen und bei Einstellung eines Drucks und einer Temperatur, die geeignet sind die niedermolekulare Verbindung oder die Mischung aus solchen mindestens in den flüssigen Zustand zu überführen, eine unter Druck stehende Lösung in der niedermolekularen Verbindung ausbilden.

10

Unter Basisharz ist die filmbildende höhermolekulare Komponente eines duroplastischen Pulverlackes zu verstehen, die im allgemeinen mindestens 50 Gew.-% der zugrundeliegenden Basisharz/Härter-Kombination ausmacht, während die Härterkomponente im allgemeinen maximal 50 Gew.-% innerhalb dieser Kombination beträgt. Die Bindemittelbasis der Basisharze unterliegt keinen prinzipiellen Beschränkungen. Geeignet sind beispielsweise übliche für Pulverlacke eingesetzte Basisharze. Beispiele sind: Polyesterharze, (Meth)acrylcopolymere, Epoxidharze, Phenolharze, Polyurethanharze, Siloxanharze. Die Basisharze weisen beispielsweise Glasübergangstemperaturen von 30 bis 120°C, bevorzugt unter 80°C, auf und besitzen beispielsweise zahlenmittlere Molmassen (Mn) von 500 - 20000, bevorzugt unter 10000. Die Härter besitzen z.B. zahlenmittlere Molmassen (Mn) von 84 - 3000, bevorzugt unter 2000. Es können verschiedene Basisharze und Härter miteinander gemischt werden.

20

25

30

35

Basisharze und Härter tragen untereinander komplementäre funktionelle Gruppen, die eine Vernetzungsreaktion bei den Einbrennbedingungen des Pulverlackes erlauben. Beispiele für funktionelle Gruppen sind Carboxylgruppen, Epoxidgruppen, aliphatisch oder aromatisch gebundene OH-Gruppen, Silanolgruppen, Isocyanatgruppen, blockierte

Isocyanatgruppen, Anhydridgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen, geblockte Aminogruppen, zur ringöffnenden Addition befähigte N-heterocyclische Gruppen, wie z.B. Oxazolingruppen, (Meth)acryloylgruppen, CH-acide Gruppen wie z.B. Acetoacetatgruppen.

5

Die Auswahl der miteinander reagierenden Gruppen ist dem Fachmann geläufig. Es können gegebenenfalls verschiedene reaktive Gruppen miteinander kombiniert werden. Das kann über Bindemittel geschehen, die verschiedene reaktive funktionelle Gruppen tragen, oder es werden Gemische von unterschiedlichen Härtern und/oder Basisharzen eingesetzt.

10

Die verschiedenen funktionellen Gruppen können zugleich am Basisharz und/oder Härter vorhanden sein. Die Basisharze sowie auch Härter enthalten im Mittel mindestens 2 funktionelle Gruppen pro Molekül. Das Verhältnis von Basisharz zu Härter beträgt im allgemeinen beispielsweise 98 : 2 bis 50 : 50. Bevorzugt liegt es zwischen 95 : 5 und 70 : 30. Es können auch mehrere Basisharze bzw. mehrere Härter im Gemisch vorliegen

15

Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pulverlacken handelt es sich bevorzugt um Pulverklarlacke. Falls erforderlich, können übliche Pulverlackadditive zugemischt werden. Beispiele für solche Additive sind Verlaufsmittel, Entgasungsmittel wie z.B. Benzoin, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Mattierungsmittel, farb- und/oder effektgebende anorganische und/oder organische Pigmente und/oder Füllstoffe, Farbstoffe, Haftvermittler, Gleitmittel, Katalysatoren sowie rheologiesteuernde Mittel. Die Additive können einzeln oder auch als Mischung zugesetzt werden. Bevorzugt werden sie aus Handhabbarkeitsgründen in Form von Masterbatches zugesetzt. Bevorzugt werden solche Additive zugesetzt, die in der inerten Verbindung löslich sind.

20

25

30

35

Flüssige Additive können den Bindemitteln vor Zugabe der inerten Verbindung zugesetzt werden. Eine andere Arbeitsweise setzt die Additive als separaten Masterbatch vor der Zugabe der inerten Verbindung zu.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch spontane oder zeitabhängige Entspannung hergestellten und gegebenenfalls direkt auf das Beschichtungsobjekt applizierten Pulverlacke zeichnen sich aus durch Teilchengrößen über 5 μm und monomodale Teilchengrößenverteilungen.

Über Additive kann der Anwendungsbereich der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten und verarbeiteten Pulverlacke beeinflusst werden. Werden Korrosionsschutzpigmente eingesetzt, ist eine Verwendung als Korrosionsschutzüberzugsmittel möglich. Für einen Einsatz beispielsweise als Füller oder als Steinschlagschutzschicht kann der Gehalt an Pigmenten/Füllstoffen beispielsweise auf bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf den fertigen Pulverlack, erhöht werden. Die Schichtdicke von aus solchen Pulverlacken hergestellten Füller- bzw. Steinschlagschutzschichten beträgt im eingebrannten Zustand beispielsweise zwischen 40 und 300 μm .

Werden deckende Pigmente, gegebenenfalls auch Effektpigmente, eingesetzt, so handelt es sich um als Basis- oder Decklacke einsetzbare Pulverüberzugsmittel. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet insbesondere bei Verwendung deckender, in der verflüssigten Verbindung oder im überkritischen Lösemittel löslicher Pigmente den Vorteil, daß diese nach Entspannung der unter Druck stehenden Lösung im fertigen Pulverlack in homogener und feinstverteilter Form vorliegen. Werden keine oder farblose Pigmente, z.B. mikronisiertes Titandioxid oder Siliciumdioxid, eingesetzt, so handelt es sich um die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt herstellbaren und verarbeitbaren Pulverklarlacküberzugsmittel.

Bei der Verwendung als Deck- oder Klarlacküberzugsmittel können diese beispielsweise auf in der Automobilindustrie übliche Substrate appliziert werden, z.B. mit Füller- oder Basislacküberzügen versehene Substrate. Diese können gegebenenfalls vorher eingebrannt werden oder es ist eine Beschichtung nach dem Trocken-in-Naß-Verfahren möglich. Dabei können für diese Schichten übliche konventionelle Lacksysteme eingesetzt werden, bevorzugt ist jedoch die Verwendung von umweltfreundlichen hochfestkörperreichen oder wäßrigen Systemen. Mit

den erfindungsgemäß hergestellten Pulverlacken erzeugte Deck- oder Klarlackschichten weisen im eingebrannten Zustand Schichtdicken im allgemeinen beispielsweise zwischen 30 und 150 μm , bevorzugt zwischen 40 und 80 μm auf.

5

Nach dem Beschichten werden die Überzüge durch Erhitzen, beispielsweise auf 80 bis 240°C, bevorzugt 100 bis 220°C, zum Schmelzen, Verfließen und chemischen Vernetzen gebracht.

10

Der beim Arbeiten mit nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pulverlacken gebildete Overspray kann aus der Kabinenluft nach üblichen Methoden abgetrennt und als hochwertiges Pulverlackmaterial recycliciert werden. Er kann, wie auch der erfindungsgemäß hergestellte Pulverlack, durch übliche Pulverlackapplikationstechniken, z.B. Spritzapplikation sowie auch durch Sinterverfahren auf das Substrat gebracht werden. Beispiele dafür sind: Tribospritzen, gegebenenfalls ESTA-unterstütztes Spritzen, gegebenenfalls ESTA-unterstütztes Wirbelsintern, Fluidized-Bed-Techniken, Bandbeschichtungsverfahren.

15

20

Alternativ kann der Pulverlackoverspray auch in geeigneten organischen Lösemitteln gelöst, gegebenenfalls filtriert und anschließend als lösemittelbasierendes Lacksystem eingesetzt werden. Dieses weist eine hervorragende Eignung zur Reparaturlackierung entsprechender Pulverlackschichten auf, da die Festkörperzusammensetzung von Pulverlack und lösemittelbasierendem Lack identisch ist, d.h. beispielsweise Eigenfarbe und Brechungsindex von Erst- und Reparaturlackierung weichen nicht voneinander ab.

25

30

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es, Pulverlacke oder wäßrige Suspensionen solcher Pulverlacke in einfacher Weise herzustellen. Extrusion und ein Aufschmelzen von Basisharz- und Härterkomponenten werden vermieden, d.h. es kommt zu einer nur sehr geringen Temperaturbelastung beim Zusammenführen von Basisharz- und Härterkomponenten.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es, Ober- und Unterkorn sowie